

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 2 8 日  
Date of Application:

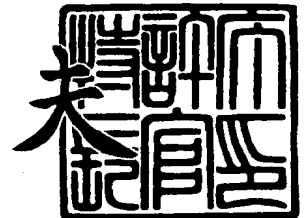
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 5 3 3 6 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 5 3 3 6 6 ]

出      願      人                      富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04443

【提出日】 平成15年 2月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02F 1/13  
G02F 1/15

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微粒子吸着パターン形成方法、及び微粒子吸着パターン材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程と、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法。

【請求項 2】 基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成し、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させた後、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させてなることを特徴とする微粒子吸着パターン材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微粒子吸着パターン形成方法、及び微粒子吸着パターン材料に関し、より詳細には、基板上に強固で均質な微粒子吸着パターンを選択的に形成可能な微粒子吸着パターン形成方法、及びそれを用いて作製された微粒子吸着パターン材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

微粒子の配列技術は、触媒、記録材料、センサー、電子デバイス、光デバイス等の材料の高表面積化、高解像度化、並びに高密度化等の高機能化を図る上で重要な技術であり、その研究が盛んに行われている。

例えば、微粒子の液状分散媒体を基板上に展開して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を減少制御し、液厚を粒子径サイズと同等かそれより小さくし、表面張力を用いて微粒子を凝集させる微粒子の凝集形成方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。この公報記載の発明によれば、微粒子の層を規則正しく凝集させて一様に並べることは可能になったが、所望の領域に微粒子をパターン状に配列させることは困難である。

## 【0003】

また、微粒子をパターン状に配列させる技術としては、 $TiO_2$ のような酸化物基板の表面をパターン状に光照射し、表面に親疎水性パターンを作製し、そのパターンに応じて微粒子を配列させる方法が記載されている（例えば、特許文献2参照）。この方法によれば、微粒子のパターンを作製することは可能であるが、微粒子は単に物理的に付着しているだけで固定化されていないために剥がれ易く、各種デバイスとしての用途には不適であった。また、微粒子が付着したパターン以外の部分にも粒子が付着する傾向があり、パターン以外の部分に粒子が付着しない選択性の高いパターン形成方法が求められていた。

## 【0004】

微粒子をパターン状に並べるその他の手法としては、G. M. Whitesidesらのマイクロスタンプを用いたパターン状微粒子積層方法が知られている（非特許文献1参照）。確かに、この方法によれば、サブミクロンサイズのポリマー微粒子を秩序よく集積することができ、また、パターン以外の部分には微粒子が付着しない選択性の高いパターン形成方法を提供しうるものである。しかし、この方法は操作が難しく、秩序正しい粒子積層体を作製するには溶媒蒸発速度のコントロールが必要であり、簡便に粒子積層体を作製できるものではなかった。また、作製できる面積が小さく、大面積の作製には適した方法ではなかった。さらに、この方法においても、パターン状に積層した微粒子と基板との間の吸着強度は弱く、実用化の観点からは、微粒子と基板との間の高い吸着強度が求められていた。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特許第2828374号公報

## 【特許文献2】

特開2002-273209号公報

## 【非特許文献1】

E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides,  
「Advanced Materials」, 第8巻, Wiley

I n t e r s c i e n c e , 1996年, 245頁

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題点を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の目的は、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、基板上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能な微粒子吸着パターン形成方法、及びそれを用いて作製された微粒子吸着パターン材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の手段により解決することができる。

即ち、本発明の微粒子集積パターン形成方法は、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程と、該重合開始能を有する領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする。

【0008】

本発明の微粒子集積パターン材料は、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成し、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させた後、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させてなることを特徴とする。

【0009】

本発明に係るグラフトポリマー（以下、単に「グラフトポリマー」と称する場合がある。）は、原子移動ラジカル重合を用いて重合されることを特徴とする。また、該グラフトポリマーは極性基を有することが好ましく、グラフトポリマーの側鎖に極性基を有することがより好ましい。また、極性基としてはイオンに解離しうるイオン性基が特に好ましい。

【0010】

前記グラフトポリマーは、ポリマーの片末端で基板と化学結合で結合している

ために、基板と極めて強く固定化されており、また、ポリマーの片末端のみが基板に固定されているために、ポリマーの動きに対する束縛が小さく極めて高い運動性を有する。このため、本発明においては、グラフトポリマーが有する上述した基本的な性質と、グラフトポリマー中の極性基が発揮する強い相互作用力とに起因して、グラフトポリマーに微粒子を吸着させると力学的に強い微粒子積層膜を形成しうる。このような作用を生じさせる機構については明確ではないが、グラフトポリマーが有する極性基と微粒子が有する極性基との強い相互作用、及び、グラフトポリマーの自由な運動性とに起因して、微粒子の周囲に効果的にグラフトポリマーの極性基が配位し、より効率的な相互作用が可能になったものと推測される。

#### 【0011】

また、本発明においては、パターン状の領域にグラフトポリマーを生成させ、パターンに応じて微粒子を積層させた場合、パターン部分の微粒子吸着力が非パターン部分に比べて非常に強いため、洗浄操作により所望する範囲以外に吸着した僅かの微粒子を完全に取り除くことができる。その結果、極めて選択性の高い微粒子吸着パターンを形成しうるものと推測される。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

##### 〔微粒子吸着パターン形成方法〕

本発明の微粒子吸着パターン形成方法は、（a）基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程、（b）該重合開始能を有する領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させる工程、及び、（c）該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程、の少なくとも3工程を有する。

以下、これらの工程について順次説明する。

#### 【0013】

##### 〔（a）基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程〕

本発明の微粒子吸着パターン形成方法における、「基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程」としては、特に制限はなく、文献公知のいず

れの方法を用いてもよい。なお、本発明において「重合開始能を有する領域」とは、「重合開始能を有する開始剤が、画像様に固定化されて存在する領域」であることを意味し、字義通り、「基板上に画像様に開始剤を固定化した領域」であることに加え、後述するように、「基板上に全面に亘り固定化された開始剤の重合開始能を失活させることにより、結果として重合開始能を有する開始剤が画像様に存在する領域」をも包含する。

#### 【0014】

具体的には、例えば、基板上に微細加工用のフォトレジスト材料を用い、画像様に露光し、現像してレジストを除去した後、基板結合性の末端基を有する重合開始剤（以下、単に「重合開始剤」と称する場合がある。）で処理することにより、現出した基板表面に画像様に重合開始剤を固定化する方法、特開2002-283530号公報に記載のように、表面に凸状パターンを有する版を使用し、これに基板結合性末端基を有する開始剤を付着させ、基板表面に転写して、凸状パターンに対応する領域のみに開始剤を固定化する方法などが挙げられる。また、基板表面の全面に亘って開始剤を固定させ、それに画像様露光を行なって露光領域の開始剤の重合開始能を失活させることにより、結果的に未露光領域のみに活性を有する開始剤を固定化する方法を適用することができる。特に、操作の簡便性及び大面積適用性の観点からは、最後に挙げた開始剤を失活させる方法が好ましい。

#### 【0015】

即ち、本発明に係る（a）基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程の好ましい態様として具体的には、（a-1）基板表面に全面に亘って開始剤を固定化するプロセス、及び、（a-2）固定化した開始剤に画像様にエネルギーを付与して、エネルギー付与領域における開始剤を失活させ、エネルギー付与領域／未付与領域で、失活された開始剤と失活されていない開始剤のパターンを形成するプロセス、を含む態様が挙げられる。

#### 【0016】

このような基材表面に活性を有する重合開始剤を局所的に固定化する方法としては、例えば、特開平11-263819号公報において、重合開始剤であるス



ルホニルクロリドを固体表面に固定化したのち、光でこれを失活させる方法が提案されている。しかし、同公報に記載の開始剤であるスルホニルクロリドは空気中の水分で分解し、徐々に失活するため、実用上使用に耐えるものではなかった。本発明者らは、パターン形成方法への適用に好適な開始剤を種々検討した結果、経時安定性の高い $\alpha$ -ハロゲン化エステルが、光により分解して開始能を失う（失活する）物性を有しており、これを開始剤として用いることで、実用的なパターン形成が可能となることを見出し、本発明に至ったものである。

#### 【0017】

以下、この工程を実施するための具体的な方法を例を挙げて説明するが、本発明の内容は以下に記載のプロセスに限定されることはない。

##### （基板）

本発明に適用し得る基板としては、ガラス板、シリコン板、アルミ板、ステンレス板などの無機物質からなる基板、及び高分子などの有機物質からなる基板のいずれも用いることができる。

無機物質からなる基板としては、上記例示したものの他に、金、銀、亜鉛、銅等などの金属板、及びITO、酸化錫、アルミナ、酸化チタン、などの金属酸化物を表面に設けた基板なども使用することができる。

また、高分子基板としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂などから選択された樹脂材料製の基板を使用することができる。また、これらの高分子基板を用いる場合、基板と、反応性の官能基を有する開始剤と、の結合性を向上するために、コロナ処理、プラズマ処理などで基板表面に水酸基、カルボキシル基などの官能基を導入してもよい。

#### 【0018】

##### （重合開始剤）

開始剤としては、露光により重合を開始する部分（以下、適宜「開始部位」と

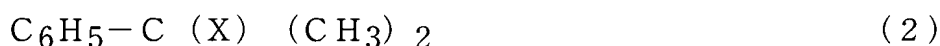
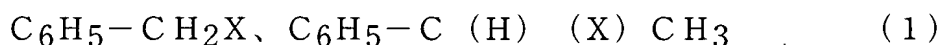
称する。)、及び、基板と結合しうる部分(以下、適宜「結合部位」と称する。)  
)を同一分子内に有する化合物であれば、公知のいずれのものも使用することができる。例えば、以下のものを例として挙げることができる。

## 【0019】

開始部位としては、一般に、有機ハロゲン化物(例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)又は、ハロゲン化スルホニル化合物等を部分構造として導入する。また、開始剤として同様の機能を有するものであれば、ハロゲンの代わりになる基、例えば、ジアゾニウム基、アジド基、アゾ基、スルホニウム基、オキシニウム基などを有する化合物を用いても構わない。

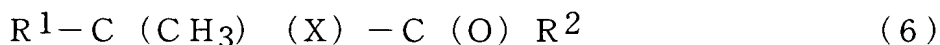
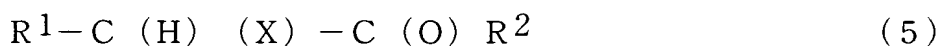
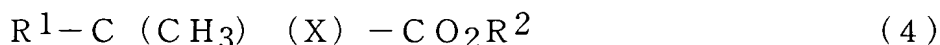
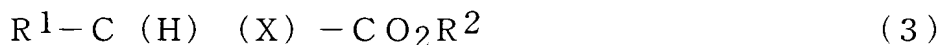
開始部位として導入されうる化合物として具体的には、以下に例示するような一般式(1)～(7)で表される化合物が挙げられる。

## 【0020】



(一般式(1)及び(2)中、 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基を、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す)。

## 【0021】



(一般式(3)～(6)中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は、炭素数7～20のアラルキル基を表す。Xは、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す)。

## 【0022】



(一般式(7)中、 $\text{R}^1$ 及びXは、前記した $\text{R}^1$ 及びXと同義である)。

## 【0023】

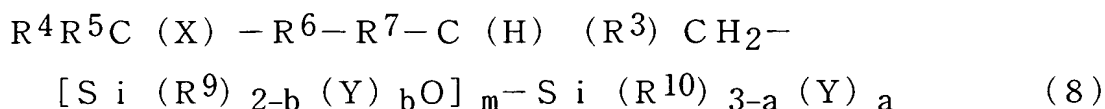
上記の開始剤の開始部位として特に好ましいものは、経時安定性の観点から、 $\alpha$ -ハロゲンエステル化合物である。

#### 【0024】

また、開始剤中に存在する結合部位、即ち、基板結合基（基板と結合しうる官能基）としては、チオール基、ジスルフィド基、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。これらのうち特に好ましい基板結合基としてはチオール基、架橋性シリル基が挙げられる。

#### 【0025】

開始部位と結合部位とを有する開始剤の具体例としては、例えば、下記一般式(8)に示す構造を有する化合物が例示される。



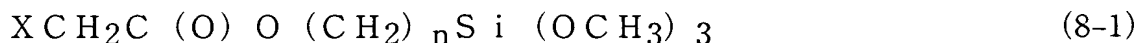
(一般式(8)中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は前記した $R^1$ 及び $R^2$ と同義であり、 $X$ は前記した $X$ と同義である。 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は $(R')_3SiO-$ (ここで、 $R'$ は、炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であっても、異なってもよい。)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^9$ 又は $R^{10}$ が2個以上存在するときは、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

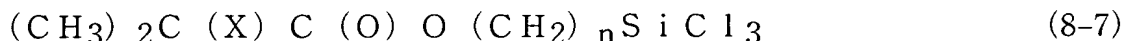
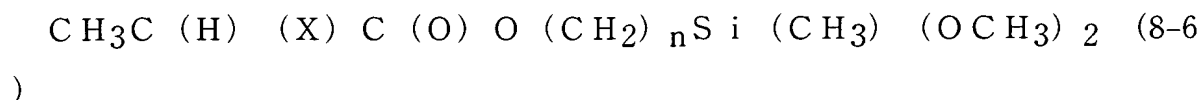
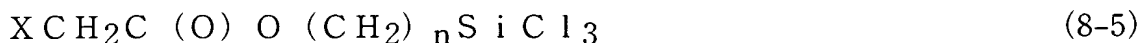
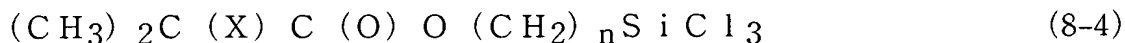
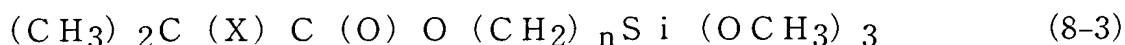
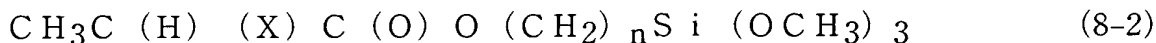
$Y$ は、水酸基、ハロゲン原子、又は加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

$a$ は0、1、2、又は3の整数を表し、 $b$ は0、1又は2の整数を表し、 $m$ は0～19の整数を表す。但し、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。

#### 【0026】

上記一般式(8)で表される化合物としては、以下に例示する一般式(8-1)～(8-7)で表される化合物が好ましい。

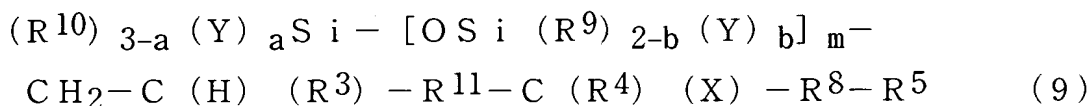




(一般式 (8-1) ~ (8-7) 中、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表し、nは0~20の整数を表す)。

### 【0027】

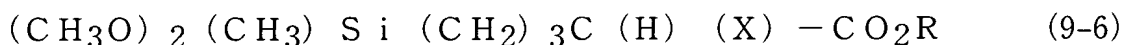
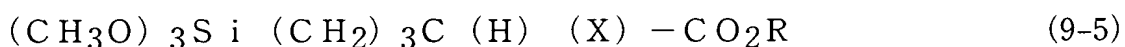
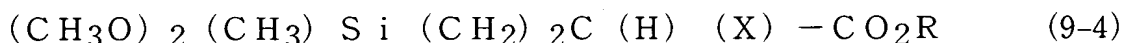
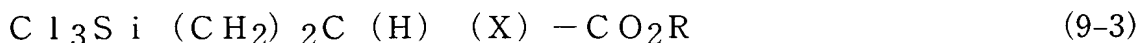
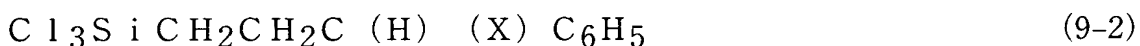
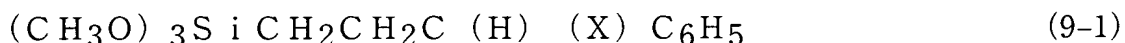
開始部位と結合部位とを有する開始剤の他の具体的な例としては、さらに、下記一般式 (9) で示される構造を有する化合物が挙げられる。



(一般式 (9) 中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、a、b、m、X、及びYは、前記したものと同義である。)

### 【0028】

一般式 (9) で表される化合物としては、以下に例示する一般式 (9-1) ~ (9-6) で表される化合物が好ましい。



(一般式 (9-1) ~ (9-6) 中、Xは塩素、臭素、又はヨウ素を表し、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、又は、アラルキル基を表す)。

### 【0029】

次に、この工程の好ましい態様である〔(a-1) 基板表面に開始剤を固定化

するプロセス、及び、(a-2) 固定化した開始剤に画像様にエネルギーを付与して、エネルギー付与領域における開始剤を失活させ、エネルギー付与領域／未付与領域で、失活された開始剤と失活されていない開始剤のパターンを形成するプロセスを含む工程] について説明する。

ここで、(a-1) 基板表面に開始剤を固定化するプロセスにおける開始剤及びそれを基板結合基により基板表面に固定化するプロセスは、前記したものと同様である。次に、この固定化した開始剤をパターン露光する方法について述べる。

### 【0030】

本発明において、画像様にエネルギーを付与する方法には特に制限はなく、開始部分を分解させ、重合開始能を失活させ得るエネルギーを付与できる方法であれば、露光、加熱のいずれの方法も使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する方法が好ましい。

画像様のエネルギー付与に活性光線の照射を適用する場合、デジタルデータに基づく走査露光、リスフィルムを用いたパターン露光のいずれも使用することができる。

画像形成に用いるエネルギー付与方法としては、画像様に加熱する方法、及び、露光等の輻射線照射により書き込みを行う方法が挙げられる。具体的な手段としては、例えば、赤外線レーザ、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射、 $\gamma$ 線などの電子線照射、サーマルヘッドによる加熱などが適用可能である。輻射線照射に用いられる光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また、g線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。

### 【0031】

[(b) 重合開始能を有する領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させる工程]

原子移動ラジカル重合法を用いたグラフトポリマーのパターン形成方法はすでに公知であり、これらの方法が本発明にも適用できる。

例えば、特開平11-263819号公報には、単分子累積で開始剤を基板固定化した後に、光照射により、所定のパターンで区分された領域での重合開始基の不活性化を行い、次いで、原子移動ラジカル重合法を用いて活性を維持している重合開始基が存在する領域のみにグラフト重合するグラフト表面固体の製造方法が示されている。また、「Macromolecules」2000年、33巻、597ページには、マイクロコンタクトプリンティングを用いて開始剤を画像様に付着させ、原子移動ラジカル重合を起こさせる方法が記載されている。これらは、いずれもグラフトパターンの形成を目的としたものであり、生じたパターンを利用して微粒子吸着パターン材料として利用することは示唆されていない。本発明者らは、このパターン形成方法を本発明の如き微粒子吸着パターン形成方法に好適に適用しうることを見出したものである。

#### 【0032】

なお、本発明の微粒子吸着パターン形成方法は、グラフトポリマーの高い物質吸着能と、原子移動ラジカル重合法を用いて得られたグラフトポリマーの均一分子量とに着目して提案されたものであり、得られたパターンに微粒子を吸着させることにより、強固な微粒子吸着パターンを基板上の所望の領域のみに簡便な操作で形成しうるという知見に基づくものである。

#### 【0033】

(グラフト重合に用いられるモノマー)

本発明において使用されるモノマーとしては、極性基を有するモノマーが好ましい。特に、側鎖に親水性基を有するモノマーが、粒子を強固に密着させることができるため好ましい。

親水性のモノマーとしては、公知のモノマーをいずれも使用することができる。特に好ましい親水性モノマーとしては、以下のモノマーが挙げられ、これらを重合させて、親水性グラフトポリマーが形成される。

#### 【0034】

—親水性モノマー—

本発明に好適に用いられる親水性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩；イタコン酸若しくはアルカリ金属塩及び

アミン塩；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミドなどのアミド系モノマー。アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩；3-ビニルプロピオン酸及びそのアルカリ金属塩及びアミン塩；ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩；ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのエチレングリコール系モノマー；2-スルホエチル（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、及びそれらの塩；2-トリメチルアンモニウムエチルアクリレートクロライドなどの4級アンモニウム基を有するモノマー；などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではないことは明らかである。

これらの中、特に好ましい親水性モノマーとしては、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アンモニウム基などのイオン性基、若しくはイオンに解離しうるイオン性基がとくに好ましい。

### 【0035】

（グラフト重合する方法）

本発明においては、グラフトポリマーの形成に原子移動ラジカル重合法を適用することを特徴としている。以下に、原子移動ラジカル重合法について概説する。

### 【0036】

—原子移動ラジカル重合法—

通常のラジカル重合は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため、重合体の分子量などの制御は難しいとされるが、「リビングラジカル重合法」を用いれば、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い（ $M_w/M_n$ が1.1～1.5程度）重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量が自由にコントロールできることが知られている。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化

スルホニル化合物等を開始剤とし、さらに遷移金属錯体を触媒として、ビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましいものである。

#### 【0037】

この原子移動ラジカル重合法としては、具体的には、例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、国際公開第96/30421号パンフレット、国際公開第97/18247号パンフレット、国際公開第98/01480号パンフレット、国際公開第98/40415号パンフレット、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などに記載のものが挙げられる。

また、上記のような有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤として用いる通常の原子移動ラジカル重合以外に、過酸化物のような一般的なフリーラジカル重合の開始剤と銅 (II) のような通常の原子移動ラジカル重合触媒の高酸化状態の錯体を組み合わせた「リバーサ原子移動ラジカル重合」も本発明で言う原子移動ラジカル重合に含まれる。

#### 【0038】

(原子移動ラジカル重合触媒)

原子移動ラジカル重合において触媒として用いられる遷移金属錯体としては、特に限定されず、国際公開第97/18247号パンフレットに記載されているものが利用可能である。中でも好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄、及び2価のニッケルの錯体が挙げられる。

#### 【0039】



なかでも、銅の錯体が好ましい。1 価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。また、2 価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2 価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2 価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及び、2 価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ( $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ ) も、触媒として好適である。

#### 【0040】

触媒として銅化合物を用いる場合、その配位子としては、上記した国際公開第 97/18247 号パンフレットに記載されている配位子の利用が可能である。特に限定はされないが、アミン系配位子がよく、好ましくは、2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、トリアルキルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等の脂肪族アミン等の配位子である。本発明においては、これらの内でも、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等の脂肪族ポリアミンが好ましい。

上記のような配位子を用いる量は、通常のアラキル重合の条件では、遷移金属の配位座の数と、配位子の配位する基の数から決定され、ほぼ等しくなるように設定されている。例えば、通常、2, 2'-ビピリジル及びその誘導体を  $\text{CuBr}$  に対して加える量はモル比で 2 倍であり、ペンタメチルジエチレントリアミンの場合はモル比で 1 倍である。

#### 【0041】

本発明において、配位子を添加して重合を開始する、及び／または、配位子を添加して触媒活性を制御する場合は、特に限定はされないが、金属原子が配位子に対して過剰になる方が好ましい。配位座と配位する基の比は好ましくは 1. 2 倍以上であり、更に好ましくは 1. 4 倍以上であり、特に好ましくは 1. 6 倍以上であり、特別に好ましくは 2 倍以上である。

## 【0042】

(反応溶媒)

本発明において、グラフト重合反応は無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒、及び水、等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

## 【0043】

溶媒を用いるグラフト重合反応は、一般的には、溶媒中にモノマーを添加し、必要に応じて触媒を添加した後、該溶媒中に開始剤を固定化してなる基板を浸漬し、所定時間反応させることにより、行われる。

また、無溶媒でのグラフト重合反応は、一般的には、室温下若しくは100℃までの加熱状態で行なわれる。

## 【0044】

〔(c) グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程〕

本発明においては、上記で得られたグラフトポリマーに微粒子を吸着させることで、微粒子吸着パターンが形成される。

## 【0045】

(微粒子)

本発明に係る微粒子としては、本発明に係るグラフトポリマーに吸着しうる微粒子であればよいが、既述のごとく、当該グラフトポリマーの好適な態様は、極性基を有するものであることから、該極性基と相互作用を形成し結合しうる物性を有する微粒子であることが好ましい。用いられる微粒子としては、形成される

機能性表面の目的に応じて適宜選択すればよい。

#### 【0046】

また、微粒子の粒径も目的に応じて選択することができる。微粒子の粒径としては、目的に応じて異なるが、一般的には $0.1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $1\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ の範囲であることがさらに好ましく、 $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲であることが特に好ましい。

本発明の好ましい態様においては、微粒子はイオンの吸着するため、微粒子の表面電荷、イオン性基の数により、粒径や吸着量が制限されることはない。

#### 【0047】

なお、本発明において、グラフトポリマーに対する微粒子の吸着状態としては、例えば、極性基としてイオン性基を挙げて説明するに、グラフトポリマーが有するイオン性基の存在状態に応じて、規則正しくほぼ単層状態に配置されたり、長いグラフトポリマーのそれぞれのイオン性基にナノスケールの微粒子が一つづつ吸着し、結果として多層状態に配列されたりしている。

#### 【0048】

次に、本発明に係る微粒子として適用しうる機能性の微粒子について、具体例を挙げて説明する。

#### 【0049】

##### 1. 光学材料用微粒子

本発明の微粒子吸着パターン形成方法を光学材料の作製に適用する場合には、機能性微粒子として、樹脂微粒子、及び、金属酸化物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を用いることが好ましい。

#### 【0050】

樹脂微粒子としては、コアと呼ばれる微粒子の中心部分が有機ポリマーであり、金属酸化物微粒子としては、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) などが好適なものとして挙げられる。また、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク等のいわゆる透明顔料、白色顔料と呼ばれる顔料微粒子なども以下に述べる好

ましい形状を有するものであれば使用することができる。

#### 【0051】

樹脂微粒子としては、耐久性の観点から硬度の高いものが好ましく、具体的には例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの樹脂からなる球状微粒子が挙げら、なかでも、架橋樹脂微粒子が好ましい。この用途においては、微粒子の粒径は、10 nm～900 nm の範囲であることが好ましく、とくに可視光の波長範囲100 nm～700 nm の範囲であることがさらに好ましい。本態様においては、グラフトポリマーとイオンの結合する粒子は規則正しくほぼ単層状態に配置される。

#### 【0052】

また、本発明の微粒子吸着パターン形成方法を、光学機器に用いられるカラーフィルター、シャープカットフィルター、非線形光学材料などの作製に適用する場合に用いられる機能性微粒子としては、CdS、CdSe等の半導体又は金等の金属からなる微粒子が挙げられる。この場合、基板としてシリカガラス又はアルミナガラスを用いることで、カラーフィルターなどに好適に用いられるのみならず、3次の光非線形感受率が大いことが確認されてから、光スイッチ、光メモリ用材料などの非線形光学材料として期待される。ここで用いられる微粒子としては、具体的には、金、白金、銀、パラジウム等の貴金属又はその合金等が挙げられ、安定性の観点から、金、白金等のアルカリによって急激に溶解することのない物質等が好適に挙げられる。

#### 【0053】

本発明の微粒子吸着パターン形成方法を、上記非線形光学材料の作製に適用する場合について詳述すれば、この場合に用いられる好適な金属（化合物）の超微粒子としては、具体的には、例えば、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、オスミウム（Os）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、ルテニウム（Ru）などの単体と、これらを1種以上含有するその合金であって、10～1000オングストロームの平均粒子径を有する超微粒子が挙げられる。なお、この粒子径は1次粒子、2次粒子のいずれであってもよいが、可視光を散乱させないものが好ましい。なかでも、トルエ

ン等の溶剤中に独立分散した粒径10nm以下の、Au、Pt、Pd、Rh、Agから選ばれた貴金属微粒子、あるいはTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Y、W、Sn、Ge、In、Gaから選ばれた金属微粒子が好適に挙げられる。

#### 【0054】

これらの超微粒子を用いて、通常の方法、即ち、ゾルーゲル法、含浸法、スパッタ法、イオン注入法、あるいは溶融析出法などにより非線形光学材料を作製する場合、微粒子が非常に凝集しやすいため、複合物中の微粒子濃度を増加させることが困難となったり、生産性が低下する、などの問題が生じていた。特に、微粒子の濃度が低く、物理特性に微粒子の寄与する割合が小さいものは、用途が限定され、3次の非線形光学効果を利用した画像メモリ、光集積回路などには不向きであった。本発明によれば、微粒子は基板表面のイオン性基に直接イオンの結合し、該イオン性基はグラフトにより高密度で存在するため、微粒子濃度を容易に増加させることができることから、光学材料中においても、このような非線形光学材料用途に特に好適であるといえる。

#### 【0055】

##### 2. 有機発光素子用微粒子

本発明の微粒子吸着パターン材料は、有機発光素子の作製に適用する場合には、機能性微粒子として、ホットキャリアーによる励起によって発光する有機色素分子が凝集した微粒子を用い、電極を有する基材表面に該微粒子を含む層を形成することで、有機発光素子を形成することができる。ここで用いられる有機色素としては、以下の示す有機色素が挙げられるが、もちろんそれらに限定されるものではなく、使用目的等を考慮して適宜選択される。

#### 【0056】

##### ー有機色素ー

p-ビス[2-(5-フェニルオキサゾール)]ベンゼン(POPOP)等の青色発光のオキサゾール系色素；クマリン2、クマリン6、クマリン7、クマリン24、クマリン30、クマリン102、クマリン540等の緑色発光のクマリン系色素；ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101、ローダミン110

、ローダミン590、ローダミン640等の赤色発光のローダミン系（赤色）色素；及びオキサジン1、オキサジン4、オキサジン9、オキサジン118等の近赤外領域の発光が得られ、特に光通信に適合した光機能素子に好適なオキサジン系色素などが挙げられる。

#### 【0057】

さらに、フタロシアニン、ヨウ化シアニン化合物等のシアニン系色素等をも挙げられる。なお、これらの色素を選択する際に、アクリル樹脂等の高分子に溶けやすいものを選択することが薄膜形成の目的上好ましい。そのような色素としては、POPPOP、クマリン2、クマリン6、クマリン30、ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101等が挙げられる。

#### 【0058】

また、有機エレクトロ・ルミネッセンス（EL）膜に使われる有機分子、例えば8-ヒドロキシキノリンアルミニウム（AlQ<sub>3</sub>）、1,4ビス（2,2ジフェニルビニル）ビフェニル、ポリパラフェニレンビニレン（PPV）誘導体、ジスチリルアリレーン誘導体、スチリルビフェニル誘導体、フェナントロリン誘導体等、あるいは該有機分子に添加物を加えた媒体などにより形成された微粒子であつてもよい。

#### 【0059】

### 3. その他の微粒子

上記した微粒子以外に、本発明に係る微粒子として有用なものとしては、下記のものも含まれる。

即ち、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化クロム、酸化錫、酸化アンチモン等の金属酸化物微粒子、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化チタン、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化錫のような無機化合物、又はアルミニウム、錫、亜鉛のような金属から作られる超微粉末などが挙げられる。

#### 【0060】

以上、本発明に係る微粒子について、具体例1～4を挙げて説明したが、本発明はこれらに制限されるものではなく、機能性微粒子が有する物性を生かした機能性表面を有する微粒子吸着パターンを、目的に応じて種々構成することができ

ることは言うまでもない。

#### 【0061】

##### —微粒子表面の物性—

上記した各微粒子は、例えば、シリカ微粒子のように、それ自体荷電を有するものであれば、それと反対の電荷を有する極性基を持つグラフトポリマーのパターンを支持体表面に導入すればよい。

また、金微粒子のように、それ自体荷電を持たない微粒子の場合は、荷電を有する粒子表面修飾剤を用いることで荷電を有する微粒子を作製し、それをグラフトポリマーのパターンに吸着させることもできる。後者によれば微粒子の選択の幅を広げることができる。

#### 【0062】

これらの微粒子は、支持体表面に存在するイオン性基に吸着し得る最大量、結合されることが耐久性の点で好ましい。また、機能性表面における機能性発現の効率からは、微粒子を分散させる分散液における分散濃度は、10～20質量%程度が好ましい。

#### 【0063】

前記微粒子をグラフトポリマーに吸着させ、微粒子吸着パターンを設ける方法としては、①グラフトポリマーが画像様に生成された基板に表面上に荷電を有する微粒子の分散液を塗布する方法、及び、②微粒子の分散液中にグラフトポリマーが画像様に生成された基板を浸漬する方法、などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の荷電微粒子を供給し、イオン性基との間に十分なイオン結合による導入がなされるために、分散液と表面にイオン性基を有する基板との接触時間は、10秒から180分程度であることが好ましく、1分から100分程度であることがさらに好ましい。

#### 【0064】

##### (グラフトポリマーへの微粒子の吸着)

微粒子が吸着する具体的な態様を挙げれば、例えば、極性基として、正の電荷を有するアンモニウムノキイオン性モノマーを用いて、基板表面にアンモニウム基を有するグラフトポリマーを画像様に生成させ、その後、シリカ微粒子分散

液にこの基板を所定時間浸漬しパターン状に吸着させた後、余分な分散液を水により洗浄、さらに、綿などで軽く擦り、所望の以外の部分に付着している粒子を完全に除去することで、シリカ微粒子がパターン状に吸着してなる微粒子吸着パターン層が形成される。

#### 【0065】

このようにして、基板上にグラフトポリマーを画像様に導入し、そこに前記微粒子を吸着させて所望の機能を有する微粒子吸着パターンを設けることができる。微粒子吸着パターンの膜厚は目的により選択できるが、一般的には $0.001\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.005\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましく、 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。膜厚が薄すぎると耐キズ性が低下する傾向があり、厚すぎる場合には密着性が低下する傾向にある。

#### 【0066】

##### [微粒子吸着パターン材料]

本発明の微粒子吸着パターン材料は、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成し、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させた後、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させてなることを特徴するものであり、上述した微粒子吸着パターン形成方法により得ることができる。

#### 【0067】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

#### 【0068】

##### [実施例1]

(シリコン基板上への開始剤の固定)

シランカップリング剤：(5-トリクロロシリルペンチル)-2-ブロモ-2-メチルプロピオネートは下記文献記載の方法にて合成した(C. J. Hawker et al., Macromolecules 1999, 32 1424)。

基板として用いたシリコン板はピランハ液( $\text{H}_2\text{SO}_2:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ )に終夜浸漬し、イオン交換水で充分洗浄し、水中に保存した。アルゴン気流下、水中



から取り出したシリコンウエファーを窒素で表面の水分がなくなるまで乾燥させたのち、アルゴン気流下、シランカップリング剤の1%脱水トルエン溶液に終夜浸漬した。そのあと、シリコン板を取り出し、トルエン、メタノールで洗浄し、表面に開始剤である末端シランカップリング剤を固定化させたシリコン基板を得た。

#### 【0069】

(重合開始能を有する領域の形成)

上記の方法により合成した開始剤(末端シランカップリング剤)を固定化させたシランカップリング修飾シリコン基板を石英板に形成されたマスクパターンに密着させ、UV露光機(ウシオ電機社製、UV照射装置、UVL-4001-N、高圧水銀灯)を用いて20分間照射した。その結果、露光領域の開始剤が失活した。

#### 【0070】

(グラフトポリマーの合成)

上記により得られたパターン露光された表面修飾シリコン基板に、アクリル酸のグラフトポリマーを原子移動ラジカル重合(ATRP重合)により生成させ、アクリル酸のグラフトポリマーパターンを形成した。

#### 【0071】

イオン交換水は、Milli-Q Labo (MILLIPORE社製)を用い精製したものを使用した(18MΩ)。1リットルのセパラブルフラスコにイオン交換水55.2gをいれ、次に水酸化ナトリウム16g(0.40mol)を加え溶解させた。つぎにこの溶液に氷浴下、アクリル酸28.8g(0.40mol)を徐々に滴下し、pH7に調製した。この溶液にAr気流下、塩化銅(I)0.891g(9.0mmol)、2,2'-ビピリジル3.12g(20.0mmol)を加え、均一となるまで攪拌した。

#### 【0072】

次に上記の方法で露光したシリコンウエハを溶液に浸し、一晚攪拌した。反応停止後、水で洗浄した。このパターンの高さをAFM(ナノピクス1000、セイコーインスツルメンツ(株))にて確認した。その結果、均一な厚みのパター

ンが形成されていることが判明した。

### 【0073】

(アクリル酸のグラフトポリマーパターンへの $\text{TiO}_2$ 微粒子の吸着)

上記で得たアクリル酸のラフトポリマーパターンを、正荷電を有する $\text{TiO}_2$ 微粒子水分散液（1.5質量%、シーアイ化成（社）製）に1時間浸漬したのち取り出し、良く水洗を行った後、水中で布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復30回擦った。その後乾燥し、実施例1の微粒子吸着パターン材料を得た。

### 【0074】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料を、走査型電子顕微鏡（JEOL S800）にて5万倍で観察したところ $\text{TiO}_2$ 微粒子が積層されたパターンであることが判明した。また、グラフト以外の部分には殆ど微粒子は付着しておらず、ディスクリのよいパターンであることが判明した。

さらに、このサンプルを再度、水中で布で50回洗浄したのち、電子顕微鏡観察を行ったが、初めと同様の鮮明なパターンであり、擦り操作によってはパターン形状は変わらず、強度の強いパターンであることが判明した。

また、 $\text{TiO}_2$ 微粒子のゼータ電位を、Malvern Instruments社製のzetasisizer 2000を用いて測定したところ+42mVであり、正電荷であることが確かめられた。

### 【0075】

〔実施例2〕

実施例1において、アクリル酸のグラフトポリマーパターンに吸着させた微粒子を、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子（シーアイ化成（社）製）に代えた以外は、実施例1と同様にして、実施例2の微粒子吸着パターン材料を得た。

得られた微粒子吸着パターン材料について、実施例1と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところ鮮明なパターンが観察された。また、実施例1と同様の繰り返し擦る操作を行った場合でもパターンの形状は変わらなかった。

さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子のゼータ電位は+77mVであり、正電荷であること

が確かめられた。

#### 【0076】

##### 〔対象例1〕

実施例1において、アクリル酸のグラフトポリマーパターンに吸着させた微粒子を、ZnO微粒子（シーアイ化成（社）製）に代えた以外は、実施例1と同様にして、対象例1の微粒子吸着パターン材料を得た。

得られた微粒子吸着パターン材料について、実施例1と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところグラフトポリマーパターンにはZnOが殆ど吸着していないことが判った。

また、実施例1と同様にして、ZnO微粒子のゼータ電位を測定したところ、 $-60\text{ mV}$ であり、負電荷であることが確かめられた。。

#### 【0077】

##### 〔対象例2〕

実施例1において、アクリル酸のグラフトポリマーパターンに吸着させた微粒子を、SiO<sub>2</sub>微粒子（シーアイ化成（社）製）に代えた以外は、実施例1と同様にして、対象例1の微粒子吸着パターン材料を得た。

得られた微粒子吸着パターン材料について、実施例1と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところグラフトポリマーパターンにはZnOが殆ど吸着していないことが判った。

また、実施例1と同様にして、SiO<sub>2</sub>微粒子のゼータ電位を測定したところ、 $-50\text{ mV}$ であり、負電荷であることが確かめられた。

#### 【0078】

以上のように、実施例1及び2に示されるように、本発明によれば、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、基板上の所望の領域のみに簡便な操作で形成できることが判る。

また、上記対象例1及び2に示されるように、グラフトポリマーの反対電荷を有する粒子はパターン状に積層しないことから、グラフトポリマーの極性と微粒子の極性とは逆であることが好ましいことが判る。

#### 【0079】

**【発明の効果】**

本発明によれば、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、基板上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能な微粒子吸着パターン形成方法、及びそれを用いて作製された微粒子吸着パターン材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、基板上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能な微粒子吸着パターン形成方法、及びそれを用いて作製された微粒子吸着パターン材料を提供する。

【解決手段】 基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程と、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法、及びそれを用いて作製された微粒子吸着パターン材料である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 5 3 3 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社